



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 05 727 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 05 727.6
㉔ Anmeldetag: 25. 2. 93
㉕ Offenlegungstag: 1. 9. 94

㉙ Int. Cl.⁵:
C 03 C 25/02
C 08 L 23/02
C 08 L 23/26
C 08 K 7/14
C 08 J 5/08
F 16 C 13/00
F 16 H 55/06
D 06 M 15/227
D 06 M 15/55
// (C08K 7/14,
9:04)C08L 23/12

DE 43 05 727 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE; Bayer Antwerpen
N.V., Antwerpen, BE

㉜ Vertreter:
Steiling, L., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Ass., 51373
Leverkusen

㉚ Erfinder:
Audenaert, Raymond, Dipl.-Chem. Dr., Hammé, BE;
Kirchmeyer, Stephan, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE; Müller, Hanns-Peter, Dipl.-Chem.
Dr., 5068 Odenthal, DE; Wussow, Klaus, Dipl.-Chem.
Dr., 5900 Siegen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉞ Wäßrige Schlichtemittel, damit beschlichtete Glasfasern und deren Verwendung

㉞ Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, enthaltend Filmbildner, Haftvermittler und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, die mit Hilfe dieser Schlichtemittel beschlichteten Glasfasern und Formmassen aus thermoplastischem Olefinpolymer, gegebenenfalls modifiziertem, thermoplastischem Olefinpolymer, beschlichteten Glasfasern und üblichen Zusatzstoffen und Hilfsmitteln.

DE 43 05 727 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, enthaltend Filmbildner, Haftvermittler und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, die mit Hilfe dieser Schlichtemittel beschichteten Glasfasern und Formmassen aus thermoplastischem Olefinpolymer, gegebenenfalls modifiziertem, thermoplastischem Olefinpolymer, beschichteten Glasfasern und üblichen Zusatzstoffen und Hilfsmitteln.

Bekanntermaßen werden die Eigenschaften von Verbunden aus Glasfasern und Polymeren in hohem Maße von der Scherfestigkeit zwischen Glasfasern und dem die Glasfaser umgebenden Polymeren, dem sog. Matrixpolymer beeinflusst. Die Aufgabe der Glasfaserschlichte besteht darin, diesen Verbund zwischen der Glasfaser und dem Matrixpolymer herzustellen und zusätzlich die Herstell- und Verarbeitbarkeit der Glasfasern in allen Stufen der Praxis sicherzustellen. Gemäß dem Stand der Technik werden als Schichten Zusammensetzungen aus Wasser, einem polymeren Bindemittel (dem sog. Filmbildner), einem Haftvermittler, Gleitmitteln, Antistatika und weiteren Hilfsmitteln verwendet, wobei die Rezepturen der Schichten auf die jeweilige Polymermatrix optimiert werden müssen. Als Bindemittel verwendet man im allgemeinen organische, wasserdispergierbare oder lösliche Polyvinylacetat-, Polyester-, Polyesterepoxid-, Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyolefinharze oder deren Mischungen.

Die Glasfaserverstärkung von Polyolefinen ist aufgrund der chemischen Inertheit und niedrigen Polarität der Polyolefine grundsätzlich problematisch. Glasfasern besitzen an der Oberfläche eine verhältnismäßig hohe Polarität, und sind daher weitgehend unverträglich mit Polyolefinen. Es besteht die allgemeine Vorstellung, daß der auf den Glasfasern verankerte Haftvermittler in direktem Kontakt zur verstärkenden Polymermatrix steht. Dieses Modell läßt jedoch außer acht, daß im Schlichtefilm mengenmäßig der Filmbildner bei weitem überwiegt, so daß er die Glasfasern — einschließlich Haftvermittler — zum größten Teil ummantelt. Daher wird die Effektivität der Faser/Matrix-Anbindung über den Haftvermittler durch diese "Sperrschicht" herabgesetzt. Werden in der Schlichte Filmbildner eingesetzt, welche mit dem Polyolefin unverträglich sind, wird die Faser/Matrix-Anbindung weiter herabgesetzt. Polyurethanhaltige, vinylacetathaltige und epoxidhaltige Filmbildner sind daher ungeeignet als Filmbildner zur Beschichtung von Verstärkungsglasfasern, welche für Polyolefine eingesetzt werden sollen.

BE-AS 750 649 und BE-AS 807 979 lehren die Verwendung von Polypropylen-Emulsionen in Schlichtezusammensetzungen, welche eine verbesserte Verträglichkeit zu Polyolefin-Harzen aufweisen. Die in diesen Dispersen enthaltenen Polypropylene besitzen jedoch ein verhältnismäßig geringes Molekulargewicht und einen wachsartigen Charakter, so daß sie schlechte filmbildende Eigenschaften besitzen. Dadurch weisen diese Glasfasern in der Praxis durch Faserbruch, Flusenbildung und mangelnde Strangintegrität eine mangelhafte Verarbeitbarkeit auf. In US 4 263 082 werden daher Schlichtemittel vorgeschlagen, welche als Filmbildner neben Polypropylen-Dispersen weitere Dispersen nichtvernetzbarer Homopolymerer wie Polyester, Polyurethane, Acrylate und/oder Vinylacetatpolymere enthalten. Tatsächlich kann durch Zusatz derartiger Dispersen das Filmbildungsvermögen der Schlichte und die Verarbeitbarkeit der Glasfaser verbessert werden. Letztendlich stellt diese Maßnahme jedoch nur einen Kompromiß dar, da der zusätzliche polare Filmbildner die Faser/Matrix-Anbindung stört, so daß sich die mechanischen Eigenschaften der Glasfaser-Polyolefin-Verbunde verschlechtern. In US 5 038 355 werden Glasfasern beschrieben, deren Schichten ein härtbares Epoxy-Polymer als Filmbildner, Emulgator, Gleitmittel, Haftvermittler, Polyvinylpyrrolidon und eine geringe Menge einer Polyethylendispersion als Gleitmittel enthalten und welche vorteilhaft mit PVC-Plastisolen verarbeitet werden können. Diese Glasfasern sind jedoch für die Verstärkung von Polyolefinen nicht geeignet und ergeben nur geringe mechanische Verstärkungswerte.

Aufgabe der Erfindung war es daher, wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, enthaltend Filmbildner, Haftvermittler und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe zur Verfügung zu stellen, welche gute Verarbeitungseigenschaften der Glasfasern gewährleisten und zudem als Verstärkungsfasern für Polyolefine verbesserte mechanische Verstärkungswerte ergeben.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise mit Schichten gelöst werden, die neben einer Polyolefindispersion eine Dispersion eines epoxidfunktionellen, oligomeren Harzes enthalten, welches einen hohen Gehalt an Epoxidgruppen und eine hohe mittlere Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweist.

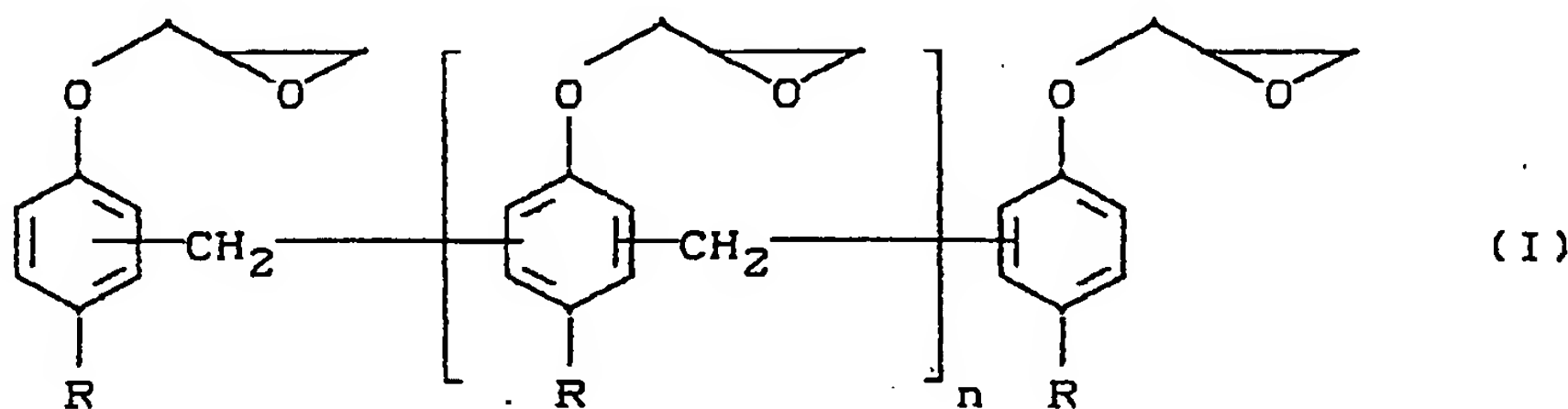
Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, enthaltend Filmbildner, Haftvermittler und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß als Filmbildner eine Mischung aus

- a) 30 bis 95 Gew.-% eines in wäßriger Dispersion, Emulsion oder Lösung vorliegenden Olefinharzes und
- b) 5 bis 70 Gew.-% eines in wäßriger Dispersion, Emulsion oder Lösung vorliegenden epoxidfunktionellen, oligomeren Harzes, welches
 - i) einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,15 bis 0,75 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomeren Harz und
 - ii) im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweist, eingesetzt wird.

Bevorzugt sind wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß es sich bei dem im Schlichtemittel neben dem Olefinharz vorliegenden, epoxidfunktionellen, oligomeren Harz um einen epoxidgruppenhaltigen Polyester handelt, erhältlich durch Kondensation bzw. Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer Epoxidgruppen enthaltender Verbindungen, welche

- a) einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,16 bis 1,25 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und
 b) im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

Besonders bevorzugt sind wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß es sich bei dem im Schlichtemittel neben dem Olefinharz vorliegenden, epoxidfunktionellen, oligomeren Harz um einen epoxidgruppenhaltigen Polyester handelt, erhältlich durch Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer epoxidgruppenhaltiger Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



wobei

R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 n eine Zahl von 0,3 bis 4 bedeutet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind beschlichtete Glasfasern, die mit einem erfindungsgemäßen, wäßrigen Schlichtemittel behandelt wurden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formmassen, welche

- A) 100 Gewichtsteile thermoplastische Olefinpolymere,
 B) 0 bis 50 Gewichtsteile modifizierte thermoplastische Olefinpolymere,
 C) 5 bis 100 Gewichtsteile erfindungsgemäß beschlichtete Glasfasern und
 D) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel enthalten.

Insbesondere handelt es sich bei den thermoplastischen Olefinpolymeren A) um Polypropylen und bei den modifizierten thermoplastischen Olefinpolymeren B) um mit Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen modifiziertes Polypropylen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden insbesondere zur Herstellung von Form-, Preß- und Spritzgußteilen, Thermoformteilen, Halbzeug, Platten, Behältern, Geräteteilen, Gehäusen, Rollen, Zahnrädern, Maschinenteilen und Walzen verwendet.

Die den wäßrigen Dispersionen, Emulsionen oder Lösungen von Olefinharzen zugrundeliegenden Polymere sind bevorzugt chemisch modifizierte, d. h. Carbonsäuregruppen enthaltende, kristalline bzw. amorphe Polyolefine, wie sie beispielsweise in US 3 433 777 und US 3 480 580 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuregruppen enthaltende, kristalline bzw. amorphe Polypropylene. Die chemische Modifizierung der Polyolefine umfaßt in der Regel die Umsetzung des Polyolefins mit einer ungesättigten Carbonsäure und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Anhydriden, Säurechloriden, Amiden oder niederen Estern. Beispiele derartiger Säuren bzw. Säureanhydride sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Muconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. Bevorzugt ist die Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid. Ein Beispiel für ein verwendbares mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen ist kommerziell verfügbar unter dem Handelsnamen Epolene® E 43, Handelsprodukt der Eastman Chemical (Deutschland) GmbH. Die Herstellung der Dispersionen bzw. Emulsionen aus den chemisch modifizierten Polyolefinen ist bekannt und beispielsweise in der Veröffentlichung Nr. F-302 der Eastman Chemical Products, Inc. beschrieben.

Das in der Schlichte der Glasfasern enthaltene, epoxidfunktionelle, oligomere Harz besitzt einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,15 bis 0,75 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül.

Epoxidfunktionelle, oligomere Harze sind bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht unter 2000, besonders bevorzugt unter 1000.

Die den epoxidfunktionellen Harzen zugrundeliegenden Verbindungen sind bevorzugt aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Verbindungen mit Epoxidgruppen, die an sich bekannt und technisch gebräuchlich sind. Solche Verbindungen sollen im Mittel 2 oder mehr Epoxidgruppen pro Molekül enthalten. Es muß allerdings mindestens eine mehr als difunktionelle Verbindung in einer solchen Menge mitverwendet werden, so daß das epoxidfunktionelle Harz im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweist.

Die den oben genannten epoxidfunktionellen Verbindungen zugrundeliegenden Verbindungen haben vorzugsweise bis 45 C-Atome und stellen epoxidierbare Di- oder Polyphenole, Di- oder Polycarbonsäuren, Di- oder Polycarbonsäureanhydride, Di- oder Polyalkohole oder mindestens zweifach ungesättigte Verbindungen dar.

Beispiele von Verbindungen mit mehr als zwei Epoxidgruppen sind:

Polyglycidylether polywertiger Phenole, beispielsweise von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), Tris-(4-hydroxyphenyl)methan oder 1,1,2,2-Tetra(4-hydroxyphenyl)ethan; Epoxid-Verbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen und Epichlorhydrin, beispielsweise Tetraglycidylmethyldianilin, N-Diepoxypropyl-4-aminophenylglycidylether; Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren; Glycidylether mehrwertiger Alkohole, beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit und weitere Glycidylverbindungen wie Trisglycidylisocyanurat.

Bevorzugt sind Polyglycidylether polywertiger Phenole, besonders bevorzugt sind Polyglycidylether von Novolaken.

Es können jedoch auch zwei Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen mitverwendet werden. Derartige Verbindungen werden in einer solchen Menge mitverwendet, daß die Mischung aus zwei Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen und mehr als zwei Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3, bevorzugt 2,5 bis 5,4 Epoxidgruppen pro Molekül aufweist.

Zwei Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen sind beispielsweise Diglycidylether zweiwertiger Phenole wie Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Glycidylester zweiwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäureanhydridbisglycidylether oder Adipinsäurebisglycidylether oder Glycidylether zweiwertiger aliphatischer Alkohole wie Butandiolbisglycidylether, Hexandiolbisglycidylether oder Polyoxyalkylenglykolbisglycidylether.

Die epoxidfunktionellen, oligomeren Harze können in geringem Umfang, d. h. unter Umsetzung von maximal 40% aller Epoxidgruppen, bevorzugt maximal 15% aller Epoxidgruppen modifiziert werden, bevorzugt um das Harz in eine in Wasser dispergierbare Form zu bringen. Die modifizierten epoxidfunktionellen, oligomeren Harze weisen nach der Modifizierung einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,15 bis 0,75 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül auf.

Dem in wasserdispergierter, wasseremulgierter oder wassergelöster Form vorliegenden epoxidfunktionellem, oligomerem Harz können Hilfsmittel zugesetzt werden, welche der Koagulation der in Dispersion vorliegenden Polymerteilchen entgegenwirken und dadurch die Stabilität der Dispersion erhöhen oder erst zu einer Dispergierbarkeit des Polymerharzes führen. Bei den Hilfsmitteln handelt es sich im allgemeinen um anionische, kationische oder neutrale niedermolekulare, oligomere oder polymere Emulgatoren, Tenside oder Schutzkolloide, die in einer Menge von 0,1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Masse des epoxidfunktionellen, oligomeren Harzes in den wäßrigen Polymerdispersionen enthalten sein können.

Beispiele von anionischen niedermolekularen, oligomeren bzw. polymeren Emulgatoren oder Tensiden sind Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren, z. B. Natriumsalze von gesättigten Fettsäuren mit 10 bis 21 Kohlenstoffatomen, Natriumsalze von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, chloresulfonierte und verseifte Paraffinöle, Alkylethersulfonate wie Ether von α -Sulfo- ω -hydroxy-polyethylenglykolen mit z. B. 1-Methylphenylethylphenol, Nonylphenol oder Alkylethern mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylalkylsulfonate wie beispielsweise mit geradkettigen oder verzweigten Butylgruppen versehene Naphthalinsulfonsäuren oder Alkylsulfonate wie die Natriumsalze von langkettigen Schwefelsäurealkylestern.

Beispiele von kationischen niedermolekularen, oligomeren bzw. polymeren Emulgatoren oder Tensiden sind die Salze von langkettigen Alkanresten tragenden Aminen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, die mit Säuren oder durch Alkylierung zu den Ammoniumverbindungen umgesetzt wurden, sowie analoge Phosphor- und Schwefelverbindungen.

Beispiele nichtionischer oligomerer bzw. polymerer Emulgatoren oder Tenside sind Alkylpolyglykolether oder -ester wie ethoxylierte, gesättigte oder ungesättigte Bindungen tragende langkettige Alkohole z. B. mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, ethoxyliertes Rizinusöl, ethoxylierte (Kokos)fettsäuren, ethoxyliertes Sojabohnenöl, ethoxylierte Resin- oder Rosinsäuren, ethoxylierter und gegebenenfalls propoxylierter Butyldiglykol oder ethoxylierte Alkylarylether wie ethoxyliertes, geradkettiges und/oder verzweigtes Nonylphenol oder Octylphenol oder benzyliertes p-Hydroxydiphenyl.

Geeignet als Emulgatoren oder Tenside sind weiterhin ethoxylierte langkettige Alkyl- oder Alkenylamine, Lecithin, mit langkettigen Alkylisocyanaten modifizierte Umsetzungsprodukte aus Polyethylenglykolen und Diisocyanaten, Umsetzungsprodukte von Rapsöl und Diethanolamin oder ethoxylierte Umsetzungsprodukte aus Sorbitan und langkettigen Alkan- oder Alkencarbonsäuren.

Geeignet sind schließlich sogenannte Schutzkolloide, wie z. B. Polyvinylalkohole oder wasserlösliche Cellulosederivate wie Methylcellulose.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem in der Schlichte der Glasfasern enthaltenden, epoxidfunktionellen, oligomeren Harz um einen epoxidgruppenhaltigen Polyester, erhältlich durch Kondensation bzw. Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines säuregruppenhaltigen polyoxyalkylenmodifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer Epoxidgruppen enthaltender Verbindungen, welche

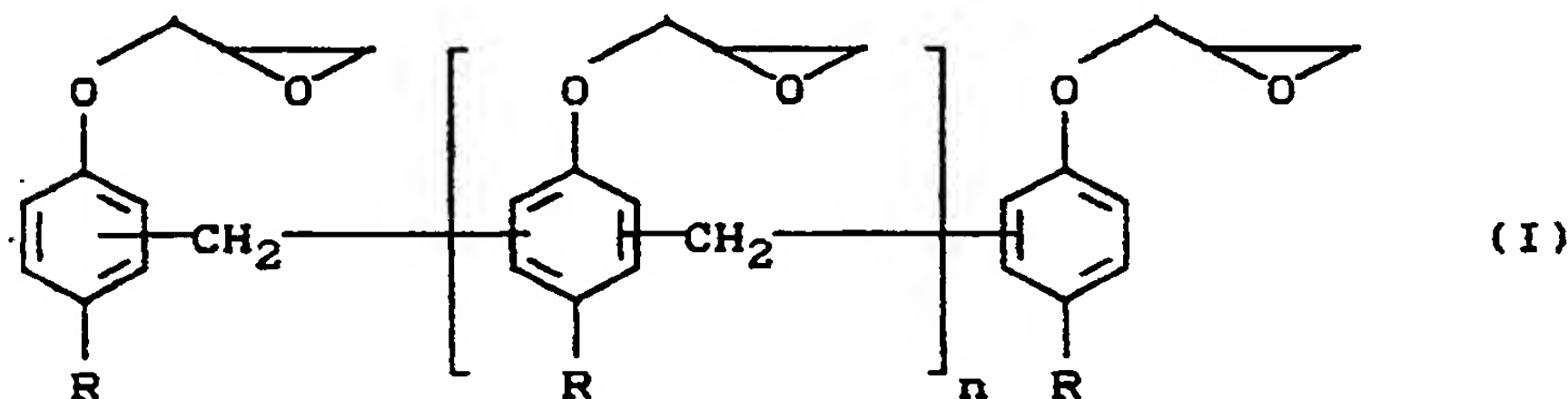
i) einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,16 bis 1,25 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und

ii) im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.

Die säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyester werden durch Veresterung von polyoxyethylen-, polyoxypropylen- bzw. gegebenenfalls höheren polyoxyalkylenhaltigen Polyalkoholen und Dicarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten sowie gegebenenfalls Monocarbonsäuren in an sich bekannter

Weise (vgl. z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart, 1963, Bd. 14/2, S. 1—5, 21—23, 40—44; C. Martens Alkyd-Resins, Reinhold Publ. Comp. 1961, Reinhold Plastics Appl. Ser., 51—59) bis auf Säurezahlen von 5 bis 200 bevorzugt 30—100 mg KOH/g erhalten. Es ist ebenfalls möglich, Monocarbonsäuren und Monoalkohole mit einzusetzen. Anschließend werden diese Polyester mit einer oder mehreren Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen, welche einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,16 bis 1,25 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen, bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C, bevorzugt zwischen 80 und 150°C umgesetzt. Die Veresterung und die Epoxyaddition können in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. In einer speziellen Ausführungsform werden die säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyester mit einer oder mehreren Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen so umgesetzt, daß nach der Reaktion noch eine Restsäurezahl von 0,5 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 mg KOH/g verbleibt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem epoxidgruppenhaltigen Polyester um ein Umsetzungsprodukt, erhältlich durch Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines polyoxyalkylen-modifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer Epoxidgruppen enthaltender Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



wobei

R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 0,3 bis 4 bedeutet.

Die beschichteten Glasfasern werden nach bekannten Verfahren hergestellt und können in der Schlichte weitere Komponenten wie Emulgatoren, weitere filmbildende Harze, Haftvermittler, Gleitmittel und Hilfsstoffe wie Netzmittel oder Antistatika enthalten. Die Haftvermittler, Gleitmittel und Hilfsstoffe, das Verfahren zur Herstellung, das Verfahren der Beschichtung und die Nachbearbeitung der Glasfasern sind an sich bekannt und beispielsweise in K.L. Löwenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1973 beschrieben.

Als weitere filmbildende Harze sind in Wasser dispergierbare, emulgierbare oder lösliche Polymere geeignet. Beispiele sind Polyesterpolymere oder Epoxidgruppen enthaltende Polyesterpolymere, Polyurethane, Acrylpolymer, Vinylpolymere wie Polyvinylacetat, Mischungen solcher Polymere und Copolymere von entsprechenden Monomeren.

Als Haftvermittler werden z. B. die bekannten Silan-Haftvermittler verwendet, beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxy- bzw. -triethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan.

Die zur Herstellung der geschichteten Glasfasern verwendeten Schlichtemittel enthalten bevorzugt etwa 95 bis 80 Gew.-% Wasser, 1 bis 5 Gew.-% Filmbildner und 0,1 bis 1,5 Gew.-% Haftvermittler. Der Anteil der weiteren Filmbildner am gesamten Filmbildner beträgt vorzugsweise maximal 40 Gew.-%.

Für die beschichteten Glasfasern sind sowohl die für die Glasseidenfabrikation verwendeten, bekannten Glastypen, wie E-, A-, C- und S-Glas, als auch die bekannten Glasstabfasererzeugnisse geeignet. Unter den genannten Glastypen für die Herstellung von Endlosglasfasern besitzen die E-Glasfasern aufgrund ihrer Alkalifreiheit, hohen Zugfestigkeit und hohen Elastizitätsmoduls die größte Bedeutung für die Verstärkung von Kunststoffen.

Die Schichten können über beliebige Methoden appliziert werden, beispielsweise mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie z. B. Sprüh- oder Walzenapplikatoren, auf die mit hoher Geschwindigkeit aus den Spinnköpfen gezogenen Glasfilamente sofort nach ihrem Erstarren, d. h. noch vor dem Aufwickeln. Es ist aber auch möglich, die Fasern im Anschluß an den Spinnprozeß in einem Tauchbad zu beschichten. Die beschichteten Glasfasern können entweder naß oder trocken beispielsweise zu Schnittglas weiterverarbeitet werden. Die Trocknung des End- oder Zwischenproduktes findet bei Temperaturen von 90 bis 150°C statt. Unter Trocknung ist dabei nicht allein die Entfernung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen zu verstehen, sondern z. B. auch das Festwerden der Schlichtebestandteile. Erst nach beendeter Trocknung hat sich die Schlichte in die fertige Überzugsmasse verwandelt. Der Anteil der Schlichte beträgt, bezogen auf die beschichteten Glasfasern vorzugsweise 2 bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 0,5 Gew.-%.

Die in den Formmassen enthaltenden, thermoplastischen Polyolefine sind Polymerisate von 1-Olefinen wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-buten, 4,4-Dimethyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexan, 5-Ethyl-1-hexen, 6-Methyl-1-hepten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen und so weiter sowie deren Mischungen. Gegebenenfalls können geringe Mengen an Dienen, wie Butadien, Isopren, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen mit verwendet werden. Bevorzugt ist Polypropylen.

Das modifizierte, thermoplastische Olefinpolymere ist ein mit Carboxylsäuregruppen bzw. deren Anhydridgruppen modifiziertes Polyolefin, welches üblicherweise unter der Bezeichnung "Kupplungsmittel" Verwendung findet. Beispiele derartiger Kupplungsmittel sind z. B. in WO 90/13 582, EP-A-461 881, EP-A-489 584 und

US 5 137 975 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen umfassen pro 100 Gewichtsteile thermoplastisches Olefinpolymer 0 bis 50, bevorzugt 3 bis 15 Gewichtsteile modifiziertes thermoplastisches Olefinpolymer, 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 60 Gewichtsteile beschlichtete Glasfasern und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel. Die Menge der Glasfasern richtet sich nach den Eigenschaften, insbesondere der Schmelzviskosität, des Matrixpolymers.

Die erfindungsgemäßen Formmassen aus thermoplastischen Olefinpolymeren, gegebenenfalls Kupplungsmitteln und Glasfasern können über beliebige Methoden hergestellt werden, beispielsweise indem man die beschlichteten Glasfasern in Form von Schnittglas ("chopped strands"), Rovings oder Kurzglas in Extrudern mit dem aufgeschmolzenen Thermoplasten vermischt, zu Strängen verpreßt und zu Kunststoffgranulat verarbeitet. Dieses Kunststoffgranulat dient als Ausgangsbasis zur Herstellung von Formteilen und Gegenständen aus glasfaserverstärktem, thermoplastischem Kunststoff.

Es können den Formmassen übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel, beispielsweise weitere Füllstoffe, Stabilisatoren, Pigmente oder Farbstoffe zugesetzt werden. Als derartige Stoffe kommen beispielsweise Calciumcarbonat, Talkum, Kieselgel, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kaolin, Bentonit, Eisenoxide, Titandioxid, Zeolithe, Wollastonit, Dolomit, Zinkoxid, Magnesiumcarbonat, Molybdisulfid, gemahlenes Glas, Glaskugeln, Quarzmehl oder Mischungen hiervon in Betracht. Weitere faserförmige Füllstoffe sind beispielsweise Aramidfasern, Kohlenstofffasern, Metallfasern oder Keramikfasern. Weitere Additive umfassen zum Beispiel Entformungsmittel, Gleitmittel, Alterungsschutzmittel, Nukleierungsmittel oder Flammenschutzmittel.

Zudem können weitere Polymere als Blendpartner zugesetzt werden. Beispiele solcher Polymerer sind Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyacrylnitril, Polyamide, Polyester wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, Polyurethane, Polyacetale, Polycarbonat, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfidsulfon, Polyphenylensulfidketon, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyetheretherketon, Polyimide, Polyarylsulfide, Polyamidimide, Siliconharze, Fluorharze oder Mischungen oder Co- oder Pfropfpolymerer aus diesen Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auf übliche Weise zu Form- und Preß- und Spritzgußteilen, Thermoformteilen, Halbzeugen, Platten, Behältern, Geräte- und Fahrzeugteilen, Gehäusen, Rollen, Zahnrädern, Maschinenteilen, Fasern, Folien und Profilen verarbeitet werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen können generell in vorteilhafter Weise dort eingesetzt werden, wo thermoplastisch verarbeitbare Massen eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1a (wasserdispergierbares, oligomeres Harz)

In einen Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Innenthermometer werden 77,5 g eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 1550 g/mol und 10 g Bernsteinsäureanhydrid zusammengegeben, auf 100°C erhitzt und bis zur Säurezahl 68 mg KOH/g gerührt. Es werden 312,5 g eines epoxidierten Novolakes auf der Basis von Phenol und Formaldehyd mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 g/Äquivalent und 1 g Natriumcarbonat zugegeben und bis zur Säurezahl 0 gerührt. Das fertige Epoxidharz besitzt einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,42 Mol pro 100 g Harz und im Mittel eine Funktionalität von ca. 3,0 Epoxidgruppen pro Molekül. Die Temperatur im Reaktionskolben wird auf 60°C gesenkt und 600 ml ca. 70°C warmes Wasser in Portionen von ca. 100 ml zugegeben. Es entsteht eine weiße, homogene, feinteilige und lagerstabile Dispersion mit einer Viskosität von ca. 20 mPa·s.

Beispiel 1b (Schlichtemittel und Herstellung von Glasfasern)

Die Schlichte der Glasfaser setzt sich zusammen aus den Schlichtekomponenten:

0,3 Gew.-% γ -Aminopropyltriethoxysilan,
0,3 Gew.-% Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
4,5 Gew.-% Polypropyldispersion gemäß US 3 433 777,
4,5 Gew.-% wasserdispergiertes Epoxidharz gemäß Beispiel 1a,
0,3 Gew.-% Gleitmittel (Sapamin AL; Handelsprodukt der Fa. Hoechst AG) und
90,1 Gew.-% Wasser.

Die Schlichte wird über einen Kiss-rollapplikator auf Glasfasern mit einem Durchmesser von 14 μ m aufgebracht. Die Glasfasern werden zu Cakes (Bobinen) gewickelt und anschließend 10 Stunden bei 130°C getrocknet. Die Glasfasern werden nach der Trocknung in 4,5 mm lange Chops geschnitten. Der Schlichteauftrag beträgt 1,2 Gew.-% (Bestimmung durch Glührückstand).

Beispiel 1c und 1d

(Herstellung von Formmassen)

Verwendete Komponenten:

A) Polypropylen (Hostalen PPN 1060 Natur, Handelsprodukt der Fa. Hoechst AG).
B) mit ca. 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen (Exxelor PO 2011; Handelsprodukt der Fa. Exxon Chemicals).

C1) handelsübliche, für Polypropylen geeignete Glasfaser.
C2) Glasfaser gemäß Beispiel 1b.

Beispiel 1c (nicht erfindungsgemäß) und 1d (erfindungsgemäß)

Gemäß Tabelle 1 werden Polypropylen (A) und (B) und Glasfasern (C1) bzw. (C2) auf einem Extruder bei einer Extrudertemperatur von 280°C zu einer Formmasse extrudiert und granuliert. Von den Formmassen werden auf einer üblichen Spritzgußmaschine 80 x 10 x 4 mm-Prüfstäbe und Zugstäbe hergestellt. Geprüft werden Biegefestigkeit nach DIN 53 452, Zugfestigkeit nach DIN 53 455 sowie die Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach Izod (ISO 180/IC).

Tabelle 1

Zusammensetzung der Formmassen (Angaben in Gew.-%)

	A	B	C1	C2
Beispiel 1c	66,5	3,5	30,0	-
Beispiel 1d	66,5	3,5	-	30,0

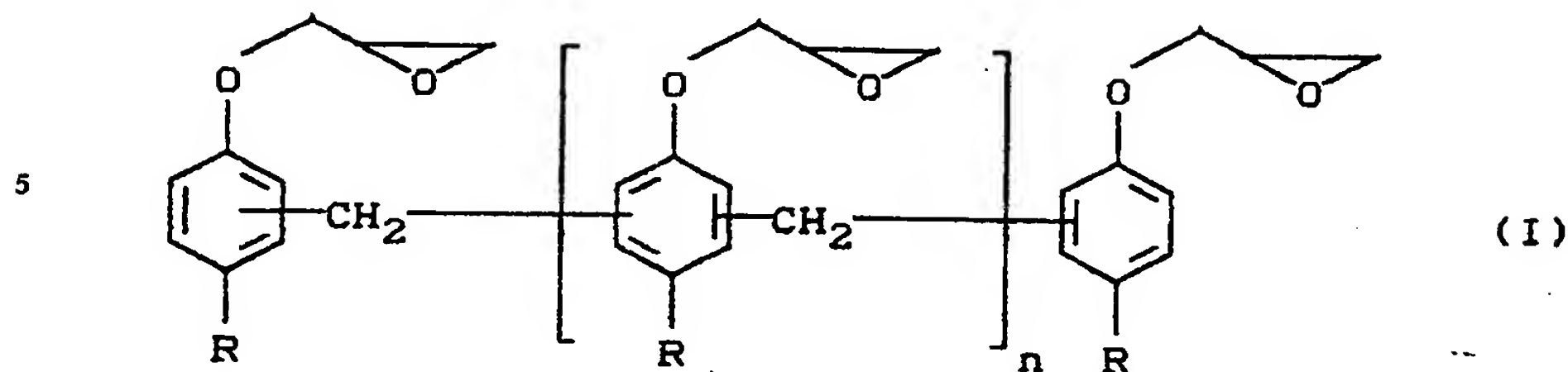
Tabelle 2

Prüfergebnisse der Formmassen

	Formmasse gemäß Beispiel 1c	Formmasse gemäß Beispiel 1d
Zugfestigkeit [MPa]	76	88
Biegefestigkeit [MPa]	112	136
Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur [kJ/m ²]	22	32

Patentansprüche

1. Wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern, enthaltend Filmbildner, Haftvermittler und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Filmbildner eine Mischung aus
 - a) 30 bis 95 Gew.-% eines in wäßriger Dispersion, Emulsion oder Lösung vorliegenden Olefinharzes und
 - b) 5 bis 70 Gew.-% eines in wäßriger Dispersion, Emulsion oder Lösung vorliegenden epoxidfunktionellen, oligomeren Harzes, welches
 - i) einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,15 bis 0,75 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomeren Harz und
 - ii) im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweist, eingesetzt wird.
2. Wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem epoxidfunktionellen, oligomeren Harz um einen epoxidgruppenhaltigen Polyester handelt, erhältlich durch Kondensation bzw. Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer Epoxidgruppen enthaltender Verbindungen, welche
 - a) einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,16 bis 1,25 Mol pro 100 g epoxidfunktionellem, oligomerem Harz und
 - b) im Mittel eine Funktionalität von mindestens 2,3 Epoxidgruppen pro Molekül aufweisen.
3. Wäßrige Schlichtemittel für Glasfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem epoxidfunktionellen, oligomeren Harz um einen epoxidgruppenhaltigen Polyester handelt, erhältlich durch Addition von 6 bis 40 Gew.-% eines säuregruppenhaltigen, polyoxyalkylenmodifizierten Polyesters mit einem Gehalt an Oxyethyleneinheiten, so daß der Anteil von Oxyethyleneinheiten am Gesamtharz mindestens 5% beträgt, und 60 bis 94 Gew.-% einer oder mehrerer epoxidgruppenhaltiger Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
n eine Zahl von 0,3 bis 4 bedeutet.

4. Beschichtete Glasfasern, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern mit wäßrigen Schlichtemitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 behandelt wurden.

5. Formmasse, welche

A) 100 Gewichtsteile thermoplastische Olefinpolymere,

B) 0 bis 50 Gewichtsteile modifizierte thermoplastische Olefinpolymere,

C) 5 bis 100 Gewichtsteile beschichtete Glasfasern und

D) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern (B) mit wäßrigen Schlichtemitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 behandelt wurden.

6. Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermoplastischen Olefinpolymeren um Polypropylen handelt.

7. Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem modifizierten thermoplastischen Olefinpolymeren um mit Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen modifiziertes Polypropylen handelt.

8. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 für die Herstellung von Form-, Preß- und Spritzgußteilen, Thermoformteilen, Halbzeug, Platten, Behältern, Geräteteilen, Gehäusen, Rollen, Zahnrädern, Maschinenteilen und Walzen.

Aqueous sizes, glass fibres coated therewith, and the use thereof

Patent number: DE4305727
Publication date: 1994-09-01
Inventor: AUDENAERT RAYMOND DIPL CHEM DR (BE);
KIRCHMEYER STEPHAN DIPL CHEM D (DE);
MUELLER HANNS-PETER DIPL CHEM (DE);
WUSSOW KLAUS DIPL CHEM DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE); BAYER ANTWERPEN NV (BE)
Classification:
- international: C03C25/02; C08L23/02; C08J5/08; C08L23/26;
C08K7/14; F16C13/00; F16H55/06; D06M15/227;
D06M15/55; C08K7/14; C08K9/04; C08L23/12
- european: A61F13/15C1; C03C25/30; C03C25/36; C08J5/08;
C08L23/02; F16C13/00; F16C33/20B; F16C33/30
Application number: DE19934305727 19930225
Priority number(s): DE19934305727 19930225

Abstract of DE4305727

The present invention relates to aqueous sizes (sizing agents) for glass fibres, containing film formers, adhesion promoters (coupling agents) and optionally further additives, to glass fibres coated with these sizes, and to moulding compositions comprising a thermoplastic olefin polymer, an optionally modified thermoplastic olefin polymer, sized glass fibres and conventional additives and auxiliaries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)